

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

16.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 8 月 2 0 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 3 9 9 4 0  
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 3 9 9 4 0]

REC'D 30 OCT 2003

WIPO PCT

出 願 人  
Applicant(s): 黒崎播磨株式会社  
エル ダブリュ ビー リフラクトリーズ カンパニー

BEST AVAILABLE COPY

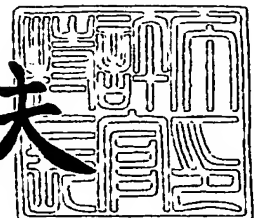
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願  
【整理番号】 0210461KH0  
【提出日】 平成14年 8月20日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B22D 11/10  
B22D 41/32  
B22D 41/50  
C04B 35/03  
C04B 35/52

## 【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区東浜町 1 番 1 号 黒崎播磨株式  
会社 技術研究所内

【氏名】 緒方 浩二

## 【発明者】

【住所又は居所】 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 17403、ヨー  
ク、 ヒルロック・レーン 1710

【氏名】 フーバー ドナルド ブルース

## 【特許出願人】

【識別番号】 000170716

【氏名又は名称】 黒崎播磨株式会社

## 【特許出願人】

【住所又は居所】 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 17405-11  
89、ヨーク、ピー・オーボックス 1189、イース  
ト・マーケット・ストリート 232

【氏名又は名称】 エル ダブリュ ビー リフラクトリーズ カンパニー

## 【代理人】

【識別番号】 100082164

【弁理士】

【氏名又は名称】 小堀 益

【電話番号】 092-451-8781

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105577

【弁理士】

【氏名又は名称】 堤 隆人

【電話番号】 092-451-8781

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007087

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704096

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルミナ付着を抑制する鋳造用ノズル耐火物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成物全体でCaO成分を20質量%以上含有し、かつ、鋳物相としてのCaOを含むクリンカーを10質量%以上含有する耐火性骨材からなる耐火物であって、

前記鋳物相としてのCaOを含むクリンカーの粒子表面に露出したCaOの少なくとも一部にCaCO<sub>3</sub>の皮膜を形成しているアルミナ付着を抑制する鋳造用ノズル耐火物。

【請求項2】 CaCO<sub>3</sub>の皮膜の厚みが0.1から5μmである請求項1に記載のアルミナ付着を抑制する鋳造用ノズル耐火物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、鋼の連続鋳造に使用する浸漬ノズル、上ノズル、スライディングノズル、下部ノズル、ロングノズル等の溶鋼と接する部分で、主にノズル内孔部のアルミナ付着抑制に適用される鋳造用ノズル耐火物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、鋼の連続鋳造においては、鋼材に要求される品質の厳格化に伴い、ノズルの内孔部に付着するアルミナのような非金属介在物を減少させることに多くの努力が払われている。また、操業面からも、長時間の鋳造によるアルミナ等の付着によりノズル内孔部が閉塞されて鋳造が困難になり、生産性を阻害している。

【0003】

このアルミナ付着を防止する手法の一つとして、ノズルの内面からアルゴンガスを溶鋼中に吹き込んで物理的にアルミナの付着を防止する方法がある。しかし、この方法はアルゴンガスの吹き込み量が多すぎると気泡が鋳片内に取り込まれてピンホールとなる。従って、ガスの吹き込み量には制約があるため、アルミナの付着防止のために必要なガス量を吹き込むことができず十分な対策とはなり得

ない。

#### 【0004】

また、耐火材自体にアルミナ付着防止機能を持たせる手法もある。例えば、特公昭61-44836号公報には、付着したアルミナとれんが中のCaOを反応させて低融物を生成させるという観点から、黒鉛と焼結カルシア、電融カルシア、またはCaO成分を含む他の窯業用原料と他の耐火性骨材の組み合わせによる耐火物を使用した鑄造用ノズルが開示されている。このようなCaO含有耐火物はアルミナ付着防止に効果を示す場合もあるが、逆に、アルミナが多量に付着してしまう場合もある。

#### 【0005】

また、鉍物相としてのCaOを含有する耐火物を鑄造用ノズルに適用する場合、湿気吸収による水和反応により消化する問題がある。特開平10-5944号公報には、この消化防止のためCaCO<sub>3</sub>を骨材として添加することが開示されているが、CaCO<sub>3</sub>骨材は、熱分解することで非常に多孔質になるため稼働面が凹凸になり、そこに、アルミナが付着してしまうという欠点がある。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、CaOを含有する耐火物製ノズルにおけるアルミナ付着抑制上の諸問題を解決するもので、稼働面へのアルミナ付着に対する優れた抑制効果とともに水和反応による消化防止効果をも発揮できる鑄造用ノズル耐火物を提供する。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

CaO含有耐火物の稼働面へのアルミナの付着・堆積現象を解析した結果、耐火物の表面にメタルが付着し、その上にアルミナが付着していることが判明した。このメタルが付着している箇所を観察すると、その箇所の耐火物の表面の凹凸が大きくなっており、その凹凸のために溶鋼流に淀みが発生し、そこにメタルが固着したものと考えられる。そして、この固着したメタルによって、鑄造用ノズル（以下ノズルともいう）を構成する耐火物からのCaOの拡散を受けることができなくなるため、メタルの上に付着したアルミナを低融物化することができな

くなることを解明した。

#### 【0008】

本発明は、このように、アルミナ付着の原因は、溶鋼のようなメタルがアルミナに先行してマトリックス部を浸食するためであるという知見の下に、ノズルを構成する耐火物中の鉱物相としてのCaOを含有するクリンカーの、表面に露出しているCaOの表面の少なくとも一部をCaCO<sub>3</sub>とすることで、溶鋼によるマトリックス部の浸食を抑制でき、アルミナ付着防止機能の改善が達成されることを見出したことによって完成した。CaCO<sub>3</sub>の皮膜の形成は、鉱物相としてのCaOを含むクリンカー粒子表面に露出しているCaOの表面全てにCaCO<sub>3</sub>が生成していることが好ましいが、一部のみでもそれに応じた効果が得られる。

#### 【0009】

すなわち、本発明に係る鑄造用ノズル耐火物の特徴は、組成物全体でCaO成分を20質量%以上含有し、かつ、鉱物相としてのCaOを含むクリンカーを10質量%以上を含有する耐火性骨材らからなる主にノズル内孔部に適用される耐火物であって、この耐火物中での前記クリンカーの粒子表面に露出しているCaOの表面の少なくとも一部にCaCO<sub>3</sub>の皮膜が形成されている点にある。

#### 【0010】

このCaOが露出している表面の少なくとも一部をCaCO<sub>3</sub>とすることによる作用を反応式に基づいて説明する。

#### 【0011】

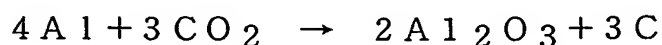
クリンカー表面のCaCO<sub>3</sub>は、溶鋼の熱負荷によって分解してCO<sub>2</sub>ガスを放出する。

#### 【0012】



この放出されたCO<sub>2</sub>は溶鋼中のアルミニウムと反応して、稼働面にアルミナを生成する。

#### 【0013】



生成したアルミナは、 $\text{CaO}$ と反応して低融物を生成することによって稼働面を平滑とする。このため、メタルの固着が発生しにくくなり、さらには、稼働面に付着したアルミナへの $\text{CaO}$ の供給が継続することからアルミナの付着が防止され、抑制される。

#### 【0014】

このように、アルミナの付着の抑制のためには、 $\text{CaCO}_3$ をクリンカーの表面のみに存在させて稼働面の平滑性を維持することが必要であって、先に挙げた特開平10-5944号公報に記載のように、 $\text{CaCO}_3$ を骨材として使用した場合には、 $\text{CaCO}_3$ 骨材そのものが多孔質化するために稼働面の平滑性の維持はできない。

#### 【0015】

また、耐火物中のクリンカーの粒子表面に露出している $\text{CaO}$ の表面に $\text{CaCO}_3$ を生成させることで、水和反応による消化防止効果も得られる。さらに、溶網中に析出したアルミナとノズル自体の $\text{CaO}$ が反応して低融物を生成させるためには、ノズル組成物中に全体で20質量%以上の $\text{CaO}$ を含有させると良い。

#### 【0016】

また、本発明に係る骨材は、組成物全体で $\text{CaO}$ 成分を20質量%以上含有し、かつ、鉱物相としての $\text{CaO}$ を含むクリンカーを10質量%以上含有する耐火性骨材の他に、他の耐火性骨材と併用しても問題ない。

#### 【0017】

しかしながら、アルミナ付着防止の観点から言えば、粒子表面の $\text{CaO}$ に $\text{CaCO}_3$ の皮膜を形成させるためには、鉱物相としての $\text{CaO}$ を含むクリンカー、いわゆるフリーの $\text{CaO}$ を含むクリンカーを10質量%以上、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上含むクリンカー、具体的にはカルシアクリンカー、ドロマイトクリンカーを含めたカルシア・マグネシアクリンカーなどが使用できる。

#### 【0018】

その他の耐火性骨材としては、 $\text{CaO}$ 成分として、鉱物相としての $\text{CaO}$ が存在しない $\text{CaZrO}_3$ クリンカーや $\text{CaO} \cdot \text{SiO}$ クリンカーおよびその他 $\text{Ca}$

O系化合物が主体の材料、黒鉛、カーボンプラック等の炭素質材料、マグネシア質、ジルコニア質等の一般の耐火物に配合される骨材を必要に応じて組合わせて使用できる。

#### 【0019】

鉾物相としてのCaOを含むクリンカーの表面に露出したCaOの少なくとも表面の一部に、CaCO<sub>3</sub>の皮膜を形成するためには、以下の方法が適用できる。

① 鉾物相としてのCaOを含むクリンカーをCO<sub>2</sub>雰囲気中で300～850℃で熱処理して、表面に露出した部分のCaOをCaCO<sub>3</sub>としたクリンカーを得て、このクリンカー、他の骨材、バインダー等を混練して、得られた配合物を成形し、CaCO<sub>3</sub>が分解しない温度である約900℃以下で再度熱処理する。

#### 【0020】

② 上記クリンカーまたは原料段階でCaCO<sub>3</sub>が表面に存在しない通常のクリンカーを使用した配合による成形体の場合、CO<sub>2</sub>雰囲気中で300～850℃で熱処理するか、850℃を超える温度で熱処理した後、冷却段階で300～850℃の間をCO<sub>2</sub>雰囲気として冷却中に表面にCaCO<sub>3</sub>を生成させる。

#### 【0021】

③ 通常通り焼成した後、再度CO<sub>2</sub>雰囲気中で300～850℃の温度域で、熱処理する。

#### 【0022】

クリンカー表面のCaCO<sub>3</sub>の厚みは、0.07～7μmの範囲であれば本発明の目的を達し得る。好ましくは0.1～5μmであり、より良好な膜厚は0.5～5μmである。0.1μm未満では熱分解によって生じるCO<sub>2</sub>量が少なく、稼働面に生成するアルミナが少なくなる。また、消化防止の観点からも0.1μm未満は効果が小さくなるが、最低0.07μmあればアルミナの生成も極一部に観られる程度で問題は少なく、消化防止効果についても長期に未使用状態にならない限り問題ない範囲である。また、5μmを越えるとCO<sub>2</sub>放出後のクリンカーの表面が多孔質になって、平滑な稼働面を形成しにくくなるが、7μmまでは表面の多孔質化によるアルミナ生成は部分的なものであり使用に差し支えな



い程度であった。消化防止効果については特に問題は無い。この $\text{CaCO}_3$ 皮膜の厚みは、 $\text{CaO}$ と $\text{CO}_2$ を反応させる温度、時間、 $\text{CO}_2$ 濃度によって調整することが可能である。

#### 【0023】

$\text{CaCO}_3$ は約 $900^\circ\text{C}$ 以上で分解するため、ノズルの予熱温度が $900^\circ\text{C}$ 以上の場合、溶鋼の流入前に $\text{CO}_2$ を放出してしまい効果を発揮しなくなる可能性がある。この対策としては酸化防止剤を塗布しておけば良い。つまり、酸化防止剤が熔融して生成したガラス層が溶鋼が流入するまでの $\text{CO}_2$ の放出を抑制することによってアルミナ付着防止効果を発揮することができる。

#### 【0024】

本発明によって得られた耐火物は、アルミナ付着防止が主目的であるので連続鑄造用耐火物の溶鋼と接触する面への適用が好ましく、内孔部以外の他の材質との一体成形、あるいはスリーブ状耐火物として作製し他の耐火物へ挿入・接着して得られる。

#### 【0025】

また、本発明はクリンカーの表面に露出する $\text{CaO}$ の部分のみに $\text{CaCO}_3$ の薄膜を形成させることで、 $\text{CaCO}_3$ の分解による多孔質化を極力抑制しているため $\text{CaCO}_3$ 分解後の強度劣化がほとんどない。

#### 【0026】

そのため、本発明の耐火物はノズル内孔部のみならず、本体部分としても適用可能であり、本体と内孔部を同一材料にすることによって生産性向上にも寄与でき、さらには、ノズル内の偏流防止遮蔽物用としても適用可能である。

#### 【0027】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を実施例によって説明する。

#### 【0028】

表1は、本発明の耐火物を形成するための配合物組成と $\text{CaCO}_3$ 形成のための処理条件と得られた耐火物の特性を比較例とともに示す。

#### 【0029】

【表 1】

	比較例	実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
配合割合質量%								
	黒鉛(0.5mm以下)	30	30	30	30	30	30	30
	トモイクリンカ-(1mm以下)	20	20	20	20	20	20	20
	トモイクリンカ-(0.2mm以下)	30	30	30	30	30	30	30
	トモイクリンカ-(0.074mm以下)	20	20	20	20	20	20	20
	冷却中のCO <sub>2</sub> 雰囲気処理	無し	有り	有り	有り	有り	有り	有り
測定値	CaCO <sub>3</sub> 膜厚(μm)	0	0.07	0.1	0.5	1	2	5
	アルミナ付着試験*	×	△	○	○	○	○	△
	消化試験(強度指数)	7	73	94	98	100	100	100

\* 付着試験: ○は付着無し、△は一部にのみ付着有り、×は半分以上に付着有り

表 1 に示す原料に、適量の有機バインダーとして、フェノール系樹脂を添加して均一に混練した配合を成形圧 1000 Kg/cm<sup>2</sup> にて CIP 成形し、100

0℃で還元焼成を行った。

#### 【0030】

比較例についてはそのまま冷却したが、実施例1～7については冷却中に850℃からCO<sub>2</sub>を炉内に吹き込んで、ドロマイトクリンカーの表面に露出している部分のCaO表面にCaCO<sub>3</sub>の皮膜を形成した。

#### 【0031】

CaCO<sub>3</sub>の膜厚の測定はクリンカーの破断面を走査型電子顕微鏡で観察して測定し、CO<sub>2</sub>の分圧・吹き込み時間を調整することで膜厚を制御した。

#### 【0032】

アルミナ付着試験は、低炭アルミキルド鋼にアルミニウムを0.2%溶解させて1570℃に保持した溶鋼に、棒状のサンプルを60分浸漬した後に引き上げて付着量を評価した。表1において、付着が全くないサンプルを○、一部に付着があるサンプルを△、半分以上に付着があるサンプルを×として結果を示す。

#### 【0033】

消化試験は、気温35℃、相対湿度70%の条件下に3日間保持したサンプルの曲げ強さを測定し、試験前の曲げ強さを100として指数で表した。数字が100に近いほど強度劣化が無く良好である。

#### 【0034】

表1により、本発明の実施例1～7は、何れも、アルミナ付着試験、消化試験ともに比較例と比べて良好であり、アルミナ付着、消化を抑制するCaCO<sub>3</sub>の効果は実施例1と実施例7の膜厚0.07μmおよび7μm程度からみられたが、最適な膜厚は実施例2～6の0.1～5μmであり、その中で膜厚0.5～5μmの実施例3～6が特に良好であった。

#### 【0035】

##### 【発明の効果】

本発明に係る耐火物は、鉍物相としてのCaOを含有する連続铸造用耐火物中のクリンカーの粒子表面に露出するCaO表面に形成されたCaCO<sub>3</sub>皮膜が、熱負荷によって分解してCO<sub>2</sub>ガスを放出し、稼働面が平滑となることでメタルの固着が発生せず、稼働面に付着したアルミナへのCaOの供給が継続されてア

ルミナの付着が防止できる。さらに、水和反応による消化防止にも有効であり、連続鋳造の操業能率向上、鋼の品質向上に寄与する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】  $\text{CaO}$ を含有する製鋼用耐火物ノズルにおける稼働面へのアルミナ付着に対する優れた抑制効果とともに水和反応による消化防止を発揮できるノズル用耐火物を提供する。

【解決手段】 組成物全体で $\text{CaO}$ 成分を20質量%以上含有し、かつ、鉍物相としての $\text{CaO}$ を含むクリンカーを10質量%以上を含有する耐火性骨材からなる耐火物であって、耐火物中で前記鉍物相としての $\text{CaO}$ を含むクリンカーの粒子表面に露出している $\text{CaO}$ の少なくとも表面の一部に $\text{CaCO}_3$ の皮膜が形成されている。皮膜を形成した $\text{CaCO}_3$ が、熱負荷によって分解して $\text{CO}_2$ ガスを放出し、稼働面が平滑になることで、メタルの固着が発生せず、稼働面に付着したアルミナへの $\text{CaO}$ の供給が継続することからアルミナの付着が防止できる。さらに、水和反応による消化防止にも有効である。

【選択図】 なし

特願 2002-239940

出願人履歴情報

識別番号

[000170716]

- |          |                    |
|----------|--------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月24日        |
| [変更理由]   | 新規登録               |
| 住 所      | 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 |
| 氏 名      | 黒崎窯業株式会社           |
| 2. 変更年月日 | 2000年 4月 7日        |
| [変更理由]   | 名称変更               |
| 住 所      | 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 |
| 氏 名      | 黒崎播磨株式会社           |

特願 2002-239940

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[502302536]

1. 変更年月日

2002年 8月20日

[変更理由]

新規登録

住 所

アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 17405-1189、  
ヨーク、ピー・オーボックス 1189、イースト・マーケッ  
ト・ストリート 232

氏 名

エル ダブリュ ビー リフラクトリーズ カンパニー

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**